BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-273863

(43) Date of publication of application: 08.10.1999

(51)Int.CI.

H05B 33/14

CO9K 11/06 CO9K 11/06

CO9K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number: 10-077456

(71)Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB

INC

(22)Date of filing:

25.03.1998

(72)Inventor: TOKITO SEIJI

TAGA YASUNORI SAWAKI YASUHIKO KIMURA MAKOTO

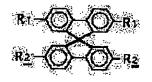
INOUE SHINICHIRO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To freely incorporate electron transport property, hole transport property and luminous properties and improve heat resistance by including an asymmetrical spiro compound having a fluorine skeleton in at least one layer from among organic compound layers.

SOLUTION: This electroluminescent element is composed of one or multiple organic compound layers caught by a positive electrode and a negative electrode and at least one layer from among these layers is formed from an asymmetrical spiro compound expressed by a formula. In the formula, the asymmetrical spiro compound is formed by providing substituted groups which are different from each other for R1 and R2, R1 and R2 each are selected from a hydrogen atom, alkyl group, phenyl group, substituted phenyl group, diarylamino group, heterocycle group or substituted heterocycle group. Thereby, electron transport property, hole transport property, electron transport property and



luminous function can be selected and appropriately imparted to the organic compound layers. In addition, because the asymmetrical spiro compound has a nonplanar molecular structure, it has high glass transition point and is superior in heat resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平11-273863

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.CL.	•	識別配号		ΡI					
H05B	33/14			H0	5 B	33/14		В	
C09K	11/08	6 1 5		CO	9 K	11/06		615	
		6 2 0					•	620	
		6 5 5						655	
H05B	33/22			H0	5 B	33/22		В	
		<u> </u>	審查請求	未請求	開	関の数	1 OL	(全 8 頁)	最終頁に続く
(21)出願番	 }	特顧平10-77456		(71)	出頭.	人 0000	03609		
		:				株式	会社豊田	中央研究所	
(22)出顧日		平成10年(1998) 3月25日				愛知	県愛知郡	長久手町大 号	² 長湫字横道41番
						地の			
				(72)	発明	首 時任	静士		
		•				受知	県愛知郡	是久手町大学	長湫字横道41番
		:		1		地の	1株式会	社豊田中央的	预 所内
				(72)	発明有	首 多質	康酮		
		•		:		愛知	果愛知郡	長久手町大学	長湫字橫道41番
				<u> </u>		地の	1株式会	社豊田中央の	行 究所内
		<u>:</u>		(72)	発明	育 沢木	泰彦		
				-		爱知	県日進市:	岩崎町石兼5	6-404
	•			(74)	代理	人 弁理	土 大川	宏	
		: i		İ					最終頁に続く
				1					

(54) 【発明の名称】 有機電界発光索子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】正孔輸送機能、発光機能、電子輸送機能を自由 に選択できる材料を開発し、耐熱性に優れた有機電界発 光素子を得る。

【解決手段】陽極と陰極とこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層とからなる有機電界発光素子において、有機化合物層のうち少なくとも一層が一般式1、例えば式5のフルオレン骨格を持つ非対称スピロ化合物を有する有機電界発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極とこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子において、前配有機化合物層のうち少なくとも一層が下配の化1式の一般式で表されるフルオレン骨格を持つ非対称スピロ化合物を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光索子 に関する。

[0002]

【従来の技術】現在の情報メディアの急速な発展に伴いできるだけ多くの情報を正確に、かつ快適に人間に伝えるためのディスプレイデバイスへの革新的要求はとどまるところを知らない。現存のブラウン管(CRT)や液晶ディスプレイ(LCD)に加えてプラズマディスプレイの技術の進歩も目を見張るものがある。従来のデバイスでは遠しの機構として、特に小型のディスプレイスでは適として、特に小型のディスプレイスでは、番子とフィールドエミの電界発光(EL)素子とフィールドエミの電界発光を開発と、近明な性有機薄膜と、金属陰極といからなる薄膜素子に数Vの直流電圧を印加すると1A/cm²近い大きな電流を素子に流すことができ、有機薄膜の蛍光色に対応した明るい発光が得られる。

【0003】この有機電界発光素子の特徴を列挙すると、1.非常に薄い、2.自発光、3.低電圧直流駆動、4.光速応答、5.フルカラー、6.環境に優しいなどを列挙することができる。この有機電界発光素子は、有機物質を能動的な電子材料として活用した本格的なデバイスであり、マルチメディア対応のディスプレイとして期待されている。

【0004】ところで、蛍光性の有機物質に電流を流して発光させようとした研究は、1960年代から行われており、その基本的概念はほぼ確立されていた。しかし、研究対象となった有機物質はアントラセンなどの単結晶であるため、十分な電流を注入することが困難であり、実験上の再現性の問題もあってあまり活発な研究はなされなかった。1987年、イーストマンコダック社から2種類の蛍光性の有機超薄膜を積層した電界発光式から2種類の蛍光性の有機超薄度を積層した電界発光素子が、わずか10V以下の直流電圧印加で1000cd/m²以上の発光を示すという革命的報告がなされた。この報告は電子的性質の異なる2種類の薄膜の組み合わ

せと、適切な電極の選択というアイデアによって、それまで基礎研究でしかなかった有機電界発光を実用化を意識した応用研究へ導いた。この報告をきっかけに九州大学での有機電界発光素子の研究が本格化し、国内における研究をリードしたのは周知の事実である。これらの有機材料は低分子系のものであるが、高分子を利用した有機電界発光素子の研究も1980年頃から始まり、共役系高分子を中心に欧米で活発に行われている。

【0005】低分子系、高分子系の有機材料ともに高効率、多色化、高耐久性を目指し多種多様な既存材料の発掘や、新規材料の開発が進められている。しかし、現状は低分子系の有機材料の電界発光素子の研究開発の方がかなり先行している。素子の構成としては図1の4種類が代表的である。用いる有機材料の特性によって最適構造が異なる。

【0006】イーストマンコダック社の研究発表から今年で11年目になる。その間、国内の電気、化学系企業、大学、国立研究所の参入によった研究開発が活性化され、わずか10年の研究開発期間であったが多くの研究者や技術者の努力によって、数年前までは夢と思われた有機薄膜を活用した能動的デバイスが現実のものとなった。

【0007】しかしながら、実用化されたディスプレイは緑色発光のモノカラーで、また高温耐久性の面からは十分なものとはいえない。今後、他のディスプレイと競合していく上では、耐久性の改善とフルカラー化が必要不可欠となっている。有機電界発光素子の安定性や耐久性は、素子を構成する有機薄膜の膜構造の安定性が重要であることが知られている。通常、有機薄膜は アモルファス状態で形成されるため、安定にアモルファス状態を保持できる。つまりガラス転移温度が高い材料が優れた耐熱性材料といえる。

【0008】有機薄膜を構成する有機化合物層は、正孔 翰送機能化合物、電子輸送機能化合物、発光機能化合物 が用いられ、一つの化合物で前記の特性を持つことが望 ましいが、通常はそれらを積層して形成される。代表的 な正孔輸送材料として、芳香族アミン化合物がある。特 に、トリフェニルアミンの2量体であるTPDは国内外 で代表的な正孔輸送材料として研究された。このTPD は真空蒸着によって容易にアモルファスの均質な薄膜を 基板上に形成できる。しかし、この材料の問題はガラス 転移温度(Tg)が低い(約60℃)ために室温条件下 でも長時間経つと結晶化して不均一な膜に変化してしま うことである。結晶化に伴う膜構造の変化は、EL素子 にとって致命的である。そこで安定な膜構造を維持でき る、つまりTgの高い正孔輸送材料の研究が芳香族アミ ンを中心に進められた。電子輸送材料についても同様な ことがいえる。代表的なのはオキサジアゾール(PB D、BND)やトリアゾール構造(TAZ)を含む化合 物である。しかし、これらの材料の多くは結晶化しやす

2

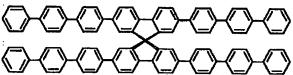
い性質があるため安定な素子を得ることが難しい。また、駆動電圧が高くなることや耐久性の点で問題がある との指摘もある。

【0009】有機薄膜を構成する材料のTgを高める方法として、化合物の分子構造に分岐や、非平面性を導入することで、分子間の凝集力を小さくして結晶性を低下させる方法が取られている。スターパースト状やスピロ構造の化合物がその代表である。特に、このスピロ構造の化合物がその代表である。特に、このスピロ構造をなり、耐熱性の高い材料が開発できる。例えば、トリフェニルアミンやオキサジアゾールさらにはオリゴフェニレンのスピロ化合物は、正孔輸送、電子輸送、発光材料となる。しかし、報告されているスピロ化合物は、同じ構造単位を2つ結合させた構造となっているため、電子的に一つの性質しか示さ

ない。一般には発光材料の場合は発光性と電子輸送性あるいは正孔輸送性が必要である。また、電子と正孔の両荷電キャリアを輸送できるパイポーラ分子では有機層が 単層構造となり高効率化が可能となる。

【0010】最近、ヘキスト社から (Polymer Preprint s 38 (1997) 349) 分子構造に分岐状、非平面性を導入することで分子間の凝集力が小さくなり、結晶性を低下させるスピロ構造を取り入れた化合物が紹介された。ここで紹介された化合物は、化2式に示すように、同じ構造単位を2つ結合したものであり、1つの性質しか示さないものである。

[0011] [化2]



[0012]

【発明が解決しようとする課題】上記したスピロ化合物は構造的には優れた安定性を有するが、電子的な面では十分な特性の材料が開発されていない。基本単位が電子輸送性の場合は電子輸送性のみ、発光性の場合は発光性のみの性質を有する。本願発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、電子輸送性、正孔輸送性、発光性を自由に組み込むことができる耐熱性の優れた有機材料を提供することを目的とする。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明の電界発光素子は、陽極および陰極と、これに挟持された一層または複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が化1式の一般式で表されるフルオレン骨格を持つ非対称スピロ化合物を有することを特徴とする。

【0014】化1式中、R1とR2とが互いに異なる置換基を持つことで非対称スピロ化合物が形成される。R1とR2は水素、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ジアリールアミノ基あるいは複素環基、置換複素環基がら選ばれ、置換フェニル基、縮合多環式芳香族環基や置換複素環基を適宜選択することにより、電子的、光学的物性を制御することができる。その結果、目的とする発光素子設計が非常に容易となる。また、フェニル基、複素環基にはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、水酸基が結合していてもよい。

【0015】但し、 R_1 と R_2 は異なることが電子輸送性、正孔輸送性、発光性を自由に組み込むためには重要である。たとえば、 R_1 にジフェニルアミノ基で R_2 がオキサジアゾール構造とすると、電子輸送性の発光材料となる。 R_1 がジフェニル基で R_2 がジフェニルアミノ基の

場合は正孔輸送性の発光材料となる。

[0016]

【発明の実施の形態】本発明の電界発光素子は、陽極および陰極とこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層とよりなり、前配有機化合物層のうち少なくと有機化合物層の一層は、フルオレン骨格を有するスピロ化合物で形成されておりフルオレン骨格に結合しているので形成されておりフルオレン骨格に結合している置換基を選択して結合させることで、非対称スピロ化合物となり、前配有機化合物層に、正孔輸送性、電子輸送性、発光性の機能を選択して適宜付合物は非平面的な分子構造であるためガラス転移温度が高く耐熱性に優れる。

【0017】この非対称スピロ化合物は、R1、R2が異なる置換基とすることで非対称スピロ化合物単独で2種の機能を付与することができる。たとえば、R1にジフェニル基でR2がオキサジアゾール構造とすると、電子輸送性の発光材料となる。また、R1がジフェニル基でR2がジフェニルアミノ基の場合は、正孔輸送性の発光材料とすることができる。もちろん、この非対称スピロ化合物は、正孔輸送層や電子輸送層の材料として用いてもよい。

【0018】本発明で使用されるフルオレン構造のスピロ化合物の R_1 と R_2 のフェニル基や複素環基、アミノ基、オキサジアゾール基が付与された置換基の化合物の具体例を表1および表2に示す。本発明はこれに限定されるものではない。なお、 R_1 と R_2 は、異なる置換基が選ばれフルオレン構造のスピロ化合物の非対称性の付与ができるのである。また、 R_1 と R_2 の一方は水素、アルキル基であってもよく、この場合の他方は置換フェニル

R	R
	-a+a
	-O-cH=C
	-\$\tau_\o
	₩
→	4-0
-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O	-080
- CH=CH-C	-©©
-{	-8
-сн=сн-О	

【0020】 【**表**2】

R	R .
-8,	-@-(\$0
-69	-\$
- \ _0	-00

【 ○ ○ 2 1 】 この非対称スピロ化合物を用いることで有機化合物層は、高性能化し高耐熱性にすることが可能となる。また、有機化合物層を薄くすることが可能となる。前配電界発光素子の陽極か陰極のどちらかは透明であり、これらの積層膜は透明基板上に形成されている。陽極としては、 ITO、SnO₂、In₂O₃などの透明導電性酸化物やポリアニリンやポリチオフェンなどの導電性高分子薄膜も用いることができる。

【0022】上記正孔翰送層、発光層、電子輸送層などの有機層は、真空蒸着法で形成するか溶液から成膜する。各層の厚みは数mmから数百mmの均一なものとする。この化合物はこれ単体で用いる以外に、高分子に分散した高分子分散型ELとしてもよい。陰極としては、一般に、Mg、Ag、Ca、Li、Al、Inなどの金属あるいはそれらの合金を用いることができる。また、陰極のAIと有機層の間にごく薄いアルカリ金属やアルカリ土類金属のフッ化物や酸化物を挿入した電極であっても良い。

[0023]

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。 (合成例) 化1式の化合物の合成例

2ーニトロ4, 4'ージブロモビフェニルはH. G. Dennet t, E, E, Turner. J. Chem. Soc., 1926, 476の記載に基づき4, 4'ージブロモビフェニルをニトロ化する方法で行った。但し、生成物についてはカラムクロマトで精製をおこなった。

【0024】上記で得たニトロ化物の還元は、7~8倍グラム当量の鉄粉と1モル当量の濃塩酸を用いてエタノ

ールの遠流温度で20時間反応をおこなった。粗収率は84%であった。この生成アミン化合物を3倍モルの濃塩酸と少量の水ーエタノール混合物に溶解し、氷冷下に1.1当量の亜硝酸ナトリウムと反応させてジアゾニウム塩の沈殿とした。ジアゾニウム塩のプロム化はSandme yer 反応により約2倍モルの臭化第1銅を加えて加水分解した。違別、ペンゼン抽出、再結晶などの精製後2,4,4′ートリプロモビフェニルを得た。

【0025】スピロ環の形成

予めキシレン中で酢酸パラジウムとトリー t ーブチルホスフィン(1:4モル比)を混ぜて触媒液を調整しておく。上配の2、4、4′ートリプロモビフェニルと2当量の2級アミンの1ーナフチルフェニルアミンと2、4当量のナトリウム t ーブトキシドのキシレン混合物を窒素雰囲気下で上記触媒液の1モル%相当分を加えて120℃で3時間保持した。ベンゼン抽出後、常法処理をて、生成物をカラムクロマトで精製すると4、4′ー(1ーナフチルフェニルアミノ)ー2ープロモビフェニル化合物を得た。

【0026】得られた4、4'ー(1ーナフチルフェニルアミノ)ー2ープロモビフェニル化合物をテトラヒドロフランに溶解し0℃で1.1当量のプチルリチウム溶液を加え室温で1時間反応させてリチウム交換した後に、2、7ービス(ジフェニルアミノ)ー9ーフルオレノン1モル当量のペンゼン溶液に加えて還流下2~3時間保持する。後処理、乾燥して得られる粘凋物をそのまま酢酸溶媒と触媒量のメタンスルホン酸と共に短時間加熱選流する。目的のフレオン骨格のスピロ化合物でR1がジフェニルアミノ、R2がフェニルナフチルアミノ基で化3式で表される非対称スピロ化合物の粗生成物が得られた(化3式中Rは1ーナフチルフェニルアミノ基を表す)。クロマトにより精製して化学構造の確認を行った。

[0027] [化3]

【0028】上記の合成において、2ープロモジフェニルとフレオノンとのカップリング反応(化4式)の際に、所望の置換基を R_1 、 R_2 に導入しておくことで目的とする化合物が合成できる。

[0029]

$$R_1 \longrightarrow R_1$$
 $R_1 \longrightarrow R_1$
 $R_2 \longrightarrow R_2$
 $R_2 \longrightarrow R_2$
 $R_1 \longrightarrow R_1$
 $R_1 \longrightarrow R_1$
 $R_1 \longrightarrow R_1$
 $R_2 \longrightarrow R_2$

【0030】(実施例1) 膜厚が1800人のITOが形成されているガラス基板上に、化5式で表されるスピロ化合物からなる発光層を600人、その上に化6式で表される電子輸送材料を600人の厚みで形成し、最後にMgAg合金電極を2000人、真空蒸着で順次形成した。

【0031】蒸着時の真空度は6×10⁻⁷ Torrであった。このようにして作製した有機電界発光素子に、1

TO側にプラス、金属側にマイナスの5 Vの直流電圧を印加したところ、約50 c d/m2の青色発光が得られた。この結果は化合物の化5式が正孔輸送性と発光性の両性質を有していることを示している。なお、この素子は11mA/om²で連続駆動でも100時間以上の半減寿命を遠成できた。

【0032】 【化5】

[0033] [化6]

t-Bu t-Bu

【0034】(実施例2) 実施例1と同様に、ITO付きガラス基板上に正孔輸送層として化8式で表されるジアミン誘導体を600A、次に化7式の化合物を発光層として600A、真空蒸着法で形成した。この素子は5Vと直流電圧印加で80cd/m²の緑色発光が得られた。この結果は、化7式の化合物が電子輸送性と発光性の両性質を有していることを示している。

[0035] 【化7】

[0036] [化8]

【0037】(実施例3)実施例1と同様に、ITO付きガラス基板上に化9式の化合物を化10式のルプレンと同時真空蒸着法で1000人形成した。ルプレンの濃度は3%になるように両蒸発源の蒸着速度を制御した。これに金属電極としてLiFを5人形成後にAIを1500人形成した。5Vの直流電圧印加で20cd/m²の輝度の黄色発光が得られた。この結果は化9式の化合物が電子と正孔の両方を効率よく輸送していることを示している。

[0038] [化9]

[0039] 【化10】

【0040】この電界発光素子は他の有機材料あるいは無機化合物の保護膜で覆うか、不活性ガスで封入するなどしてさらに素子の信頼性を高めることができる。封止

はガスだけでなくシリコン系やフッ素系の液体で封入してもよい。

(実施例4)実施例1と同様に、ITO付きガラス基板上に正孔輸送層として非対称スピロ化合物化11式を600人成膜し、さらにその上に発光緑色発光材料であるキノリノールアルミ錯体化12式を600人成膜した。電極はMgAg合金電極を用いた。5Vの直流電圧印加で100cd/m²の緑色発光が得られた。この結果、トリフェニルジアミン(TPD)を用いた茶子よりも輝度が高く、且つ10mAcm²での連続駆動での寿命も改善され、500時間を達成できた。これは化11式の化合物のガラス転移温度が110℃と従来のTPDよりもかなり高いことに由来する。

[0041] [化11]

[0042] [化12]

【0043】 (実施例5) 実施例1と同様に、ITO付

きガラス基板上に正孔輸送層として非対称スピロ化合物化13式を600人成膜し、さらにその上に発光緑色発光材料であるキノリノールアルミ錯体化12式を600人成膜した。電極はMgAg合金電極を用いた。5Vの直流電圧甲加で120cd/m²の緑色発光が得られた。この結果、トリフェニルジアミン(TPD)を用いた素子よりも輝度が高く、且つ10mAcm²での連続駆動での寿命も改善され、600時間を達成できた。これは化13式の化合物のガラス転移温度が121℃であった。

[0044] [化13]

[0045]

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子は、有機化合物層に非対称性のスピロ化合物を有するので、電子輸送性と正孔輸送性、電子輸送性と発光性、正孔輸送性と発光性などの2つの特性を有するので高効率化した有機化合物層が形成できる。さらに、これらの有機化合物はガラス転移温度が高いので素子の耐熱性の向上も図ることができる。

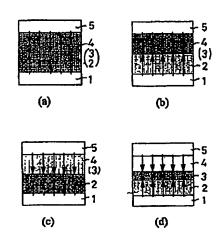
【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の有機化合物層の代表的な4 つの構成の概念図をa、b、o、dに示す。

【符号の説明】

陽極、 2 正孔翰送層、 3 電子翰送層、 4
 発光層、5 陰極

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年4月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極とこれらに挟持された一層また は複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子 において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が下 記の化 1式の一般式で表されるフルオレン骨格を持つ非対称スピロ化合物を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

H O 5 B 33/22

(72) 発明者 木村 真

愛知県名古屋市港区八百島2-401

FI

HO5B 33/22

D

(72) 発明者 井上 新一朗

愛知県一宮市野口2-1-12

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.